

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 05125558
PUBLICATION DATE : 21-05-93

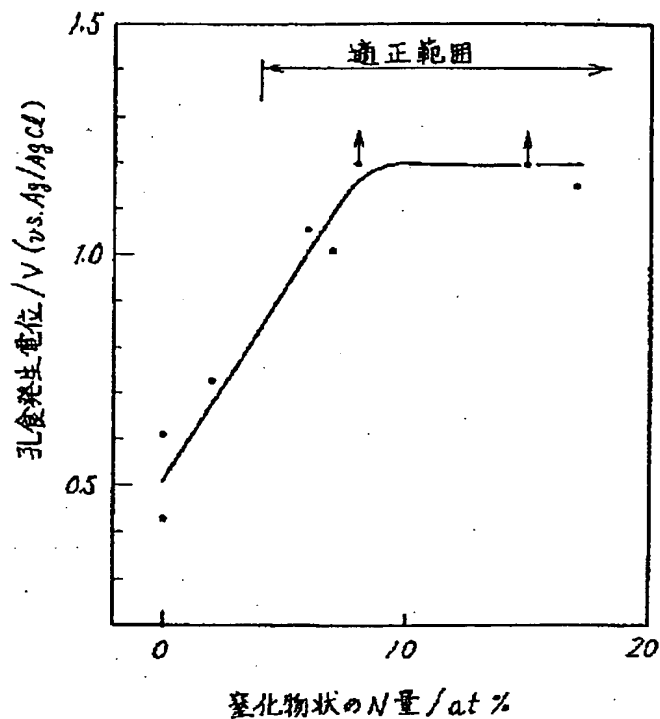
APPLICATION DATE : 08-11-91
APPLICATION NUMBER : 03293393

APPLICANT : NIPPON STEEL CORP;

INVENTOR : SUEHIRO TOSHIYUKI;

INT.CL. : C23C 30/00 C21D 1/76 C21D 6/00
C21D 9/52

TITLE : STAINLESS STEEL HAVING
NITROGEN-CONTAINING COMPOUND
AND EXCELLENT IN RUST
RESISTANCE



ABSTRACT : PURPOSE: To provide stainless steel excellent in rust resistance.

CONSTITUTION: This cover is stainless steel in which, by atom% exclusive of carbon, $\geq 4\%$ nitrogen chemically bonded with chromium is present as a nitrogen-contg. compound in a surface oxidized film. In the case the pitting corrosion generating potential is measured in a 3.5% sodium chloride aq. soln. of 25°C by a dynamo potential method, even at the time of using an 18% chromium-8% nickel steel as a substrate, pitting corrosion is not generated in the steel in this invention, and it shows very excellent rust resistance compared to the case of the conventional material in which pitting corrosion is easily generated.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(122) 公開特許公報 (A)

((11) 特許出願公開番号

特開平5-125558

(43) 公開日 平成5年(1993)5月21日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号 ¹	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 30/00	A			
C 2 1 D 1/76	G			
	F			
6/00	1 0 2	Z 9269-4K		
9/52	1 0 1			

審査請求 未請求 請求項の数1(全10頁)

(21) 出願番号 特願平3-2933933

(22) 出願日 平成3年(1991)11月8日

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72) 発明者 武藤 泉

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(72) 発明者 伊藤 敬

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(72) 発明者 上田 全紀

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(74) 代理人 弁理士 大関 和夫

最終頁に続く

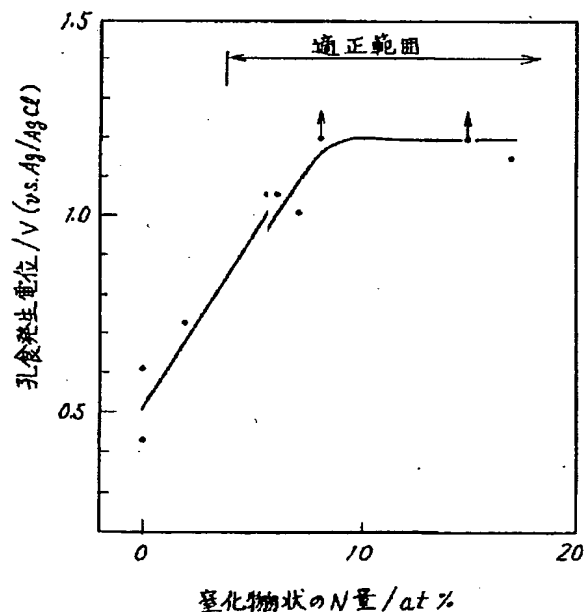
(54) 【発明の名称】 窒素含有化合物を有する耐錆性に優れたステンレス鋼

(57) 【要約】

【目的】 本発明は耐錆性に優れたステンレス鋼を提供することを目的とする。

【構成】 炭素を除いた原子%で、クロムと化学結合した窒素が4%以上表面酸化皮膜内に窒素含有化合物として存在するステンレス鋼。

【効果】 25℃の3.5%塩化ナトリウム水溶液において動電位法にて孔食発生電位を測定した場合、下地を18%クロム-8%ニッケル鋼とした場合ですら本発明鋼は孔食が発生せず、容易に孔食が発生する従来材に比べて非常に優れた耐錆性を示す。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 Cを除いた原子%で、Crと化学結合したNが4%以上表面酸化膜内に窒素含有化合物として存在することを特徴とする窒素含有化合物を有する耐錆性に優れたステンレス鋼。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、建築、建材用の分野で使用される各種の装飾材として適する安価で耐錆性に優れたステンレス鋼に関する。

【0002】

【従来の技術】 高い耐候性が要求される建築物等には、光輝焼鈍されたステンレス鋼が広く利用されている。これは、光輝焼鈍されたステンレス鋼が酸洗や研磨仕上げ等を施された材料とは異なり、光輝焼鈍によってステンレス鋼表面に耐候性に富む特殊な酸化皮膜が形成されており、この酸化皮膜によって高い耐候性を発揮するからである。

【0003】 ステンレス鋼の光輝焼鈍は、材料を冷間圧延した後、 H_2 ガスおよび N_2 ガスからなる雰囲気中で焼鈍することによって厚い酸化スケールの生成を防止し、金属光沢のある最終製品を得るためになされる。光輝焼鈍処理の目的は、材料の冷間圧延過程で生じた残留応力を除去すること、材質を軟化させること、および耐候性に優れた酸化皮膜を形成することである。代表的なステンレス鋼であるSUS304鋼 (Fe-18%Cr-8%Ni鋼) に対しては、露点を $-40^{\circ}C$ 程度に制御したアンモニア分解ガス (H_2 : 75vol% + N_2 : 25vol%) 雰囲気中、たとえば $1150^{\circ}C$ といった温度で焼鈍を施すことがなされる。雰囲気中の露点を低くすることによって、厚い酸化スケールが生成することを防止している。また、オーステナイト系ステンレス鋼の場合、 $1150^{\circ}C$ という焼鈍温度は、ステンレス鋼の再結晶軟化という観点から決定されている。

【0004】 ところで、ステンレス鋼は、本来の特性である優れた耐食性を有するところから建築物等の外装材等、装飾を主たる目的とする部材として広く用いられている。このように、近年、ステンレス鋼の用途が拡大してくるにつれて、今までにない厳しい環境下においても使用されるケースが増加してきている。さらに、ユーザの耐錆性に対する要求は厳しくなっており、ステンレス鋼のより一層の高耐食性化が求められている。

【0005】 CrやMoを多く合金化することによって、ステンレス鋼の耐食性は向上するけれども、製造コストを著しく高いものとする。安価で耐候性に富むステンレス鋼の開発が、強く望まれていた。一般に、ステンレス鋼の耐食性を改善するには、光輝焼鈍条件を変化させてステンレス鋼の酸化皮膜組成および皮膜下の組成が耐候性に優れたものとなるような条件で製造する、という方法が採られる。たとえば、特開昭54-12662

4号公報には、光輝焼鈍雰囲気における H_2 ガスおよび N_2 ガスの組成ならびに露点を管理することによって、SUS304鋼の表層数 μm 内にNを固溶させて耐食性を向上させる焼鈍方法が開示されている。

【0006】 しかし、この先行技術においては、焼鈍雰囲気の露点を比較的低く管理する必要があり、かつ H_2 と N_2 の組成比率を通常使用されているアンモニア分解ガス (AXガス) の組成から大きく変化させる必要がある。これは、製造コストの大幅な上昇を招くことになり、好ましくない。一般に、鋼中の固溶N量のみを多くしても、鋼の耐錆性を抜本的に改善することには繋がらない。鋼の耐錆性を抜本的に改善するためには、Mo等の元素を合金化する必要があり、製造コストの上昇に繋がる。このように、現在までのところ、安価で耐錆性に優れたステンレス鋼は未だ開発されていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、安価で耐錆性に優れたステンレス鋼を提供することを目的としてなされた。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明の要旨とするところは、Cを除いた原子%で、Crと化学結合したNが4%以上表面酸化膜内に窒素含有化合物として存在することを特徴とする窒素含有化合物を有する耐錆性に優れたステンレス鋼にある。以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】 本発明者は、ステンレス鋼の耐食性、各種表面処理条件 (特に、光輝焼鈍処理条件)、さらに処理後の鋼の酸化皮膜性状と前記耐食性、各種処理条件の関係を系統的に研究した結果、Crと化学結合したNが酸化皮膜内に窒素含有化合物として存在すると、ステンレス鋼が著しく耐食性に優れること、および光輝焼鈍処理時の雰囲気中の露点と焼鈍温度を制御することによって、Crと化学結合したNを含む化合物が存在する酸化皮膜を形成することができ、これによって、耐錆性に優れたステンレス鋼を安価に得ることができていることを見出した。

【0010】 先ず、本発明のステンレス鋼の耐錆性、即ち表面に窒素含有化合物を有するステンレス鋼の耐食性について説明する。図1 (a)、(b) に、SUS304鋼の冷間圧延材を、露点を $-45^{\circ}C$ に制御した H_2 : 75% + N_2 : 25%の雰囲気中、 $1150^{\circ}C$ および $1190^{\circ}C$ の温度で焼鈍したときの皮膜組成をX線光電子分光法によって解析した結果を示す。図1 (a)、(b) の縦軸はCを除いた各元素の原子%であり、横軸はArイオンによるスパッター時間であって、表面からの深さに対応している。ステンレス鋼の場合、ほぼ1分間のスパッター時間が1mmの深さに対応する。

【0011】 $1190^{\circ}C$ に加熱されたステンレス鋼の表面には、10%程度のNが検出されているが、 $1150^{\circ}C$ の温度で処理したものの表面には、Nは極く少量しか

3

存在していない。このNは、Oの濃度変化から推察して、酸化皮膜の最表層部分に存在している。このNの存在形態を、X線光電子スペクトルに生じる化学シフトから調べた。図2に、 $H_2 : 75\% + N_2 : 25\%$ 、露点： -45°C の雰囲気中、 1190°C 、 1170°C および 1150°C の温度で焼鈍した材料の表面をスパッターを全く行わない表面でのCrとNの光電子スペクトルを示す。比較のために、研磨材の結果も併せて示す。図2から明らかなように、ピークの値から酸化皮膜中に存在するNは、CrN若しくはCr₂Nに化学構造が似ているCr、N、Oなどからなる窒素含有化合物の形で、Crと化学結合した状態で存在していることが分かる。

【0012】図3に、図1(a)および(b)に示したSUS304鋼の光輝焼鈍材 25°C 、 $3.5\%\text{NaCl}$ 水溶液中での分極曲線を示す。図3に示すように、窒素含有化合物が酸化皮膜中に検出されなかった試験条件の材料(光輝焼鈍温度： 1150°C)は、電流の急激な上昇がみられ孔食が発生する。これに対し、窒素含有化合物が酸化皮膜内に存在する処理条件の材料(光輝焼鈍温度： 1190°C)では孔食は発生しない。この場合の電流密度の増加は、水の分解による酸素ガスの発生によるものである。

【0013】このように、そのメカニズムは必ずしも明らかではないが、酸化皮膜中にCrと結合したNが窒素含有化合物として存在するステンレス鋼は、極めて優れた耐食性を示す。なお、上記酸化皮膜中に窒素含有化合物が検出されたステンレス鋼の断面組織観察および抽出残渣分析を行った結果、下地金属中には窒化物は形成されていないことが分かった。

【0014】従って、上記プロセスは、ステンレス鋼の表面酸化皮膜内のみ窒素含有化合物を形成させるものであって、通常の窒化法などとは本質的に異なる。さらに、窒素含有化合物はステンレス鋼の表面酸化皮膜中に存在するだけで極めて優れた耐食性を示す。また、本発明において、Nは、Crと化学結合した窒素含有化合物として存在する点で、固溶Nを利用したステンレス鋼の耐食性向上技術である特開昭54-126624号公報に開示されている技術とは本質的に異なる。

【0015】本発明において対象としているステンレス鋼は、その化学成分を特に限定されるものではない。フェライト系ステンレス鋼、オーステナイト系ステンレス鋼或はフェライト・オーステナイト2相ステンレス鋼等あらゆる鋼種を対象とすることが出来る。本発明において、Crと化学結合したNを含む酸化皮膜を形成させるには、露点を -35°C 以下に制御した H_2 および N_2 の混合ガスを雰囲気として 1250°C 以下にステンレス鋼を加熱する必要がある。雰囲気露点が -35°C よりも高くなると、Fe、Mn、Crが著しく酸化されて厚い酸化皮膜が形成され、ステンレス鋼表面が変色するという問題がある。

4

【0016】露点を低くすることによって、酸化皮膜の成長を抑えてステンレス鋼表面の変色を防止することができる。一方、ステンレス鋼の加熱温度が 1250°C を超えると、厚い酸化皮膜が生成してステンレス鋼表面が変色するという問題が惹起する。ところで、ステンレス鋼の加熱温度の適正値の下限は、鋼種毎に異なる。これは、CrとNが化学結合し耐食性を発揮するに足るだけの量の窒素含有化合物を形成するには、光輝焼鈍処理時のN量と鋼のCr量との関係が問題となるためである。而して、Nは焼鈍雰囲気と鋼中の双方から供給され、Crは鋼中のみから供給される。従って、鋼中のNとCrの量が多いほど低温での処理が可能となる。アンモニア分解ガス(A_xガス)を焼鈍雰囲気とする場合、SUS304鋼では、 1150°C を超える加熱温度を必要とするが、SUS329J2Lでは 940°C 以上の加熱温度で所望の表面性状を得ることができる。

【0017】また、ステンレス鋼に十分な耐食性を有せしめるためには、表面酸化皮膜中にCrと化学結合したNが、Cを除いた原子%で4%以上存在する必要がある。

【0018】

【実施例】以下に、本発明の実施例を述べる。表1に、化学組成を示したSUS304、SUS430、SUS329J2Lステンレス鋼の冷間圧延板に各種条件で光輝焼鈍処理を施し、耐食性と処理後の酸化皮膜性状を調べた。また、スパッタリング法によりSUS304ステンレス鋼上に、平均10nmの厚さのCrN層を形成した試験片も作製し、結果を比較した。

【0019】表2に、処理条件とX線光電子分光法により求めたCrと化学結合したNの原子% (Cを除いて整理した値)と $3.5\%\text{NaCl}$ (25°C)および $10\%\text{NaCl}$ (60°C)中で $20\text{mV}/\text{min}$ で求めた孔食発生電位を示す。表面に、Crと化学結合したNを4%以上有するステンレス鋼は良好な耐孔食性を有する。また、Nを含有したステンレス鋼であるSUS329J2Lは、SUS304に比較してより低温の処理でも窒素含有化合物を生成する。SUS329J2Lの研磨肌での $10\%\text{NaCl}$ (60°C)中での孔食発生電位は約 240mV であり、Crと化学結合したNが酸化皮膜内に窒素含有化合物として存在するSUS329J2Lは耐孔食性が極めて良好である。さらに、スパッタリング法により、極薄いCrと化学結合したNを有する化合物層をSUS304上に形成させた試験片も、極めて良い耐食性を示す。

【0020】図4に、SUS304の場合の焼鈍温度と孔食発生電位との関係を示す。図より、SUS304の場合には、 1150°C を超える加熱が耐食性向上には有効であることが分かる。また、 1270°C で焼鈍したものは、表面が着色するため、表面品質が劣化するため、この温度域での処理は不適切であることが分かる。図5

(4)

特開平5-125558

5

6

は、各種処理条件で作製した光輝焼鈍材の酸化皮膜中に存在するCrと化学結合したNの原子% (Cを除いて整理した値) と3.5%NaCl (255℃) 中での孔食発生電位との関係を示すものである。耐食性に優れた鋼材を得るには、Crと化学結合したNが4%以上存在する*

* ことが必要であることが分かる。また、スパッタリングによりステンレス鋼表面/皮膜上にCrN層を形成することでも、高い耐食性が得られることが分かる。

【0021】

【表1】

(wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	N
SUS304	0.068	0.532	0.840	0.031	0.003	8.54	17.87	0.141	0.14	0.032
SUS430	0.06	0.411	0.58	0.035	0.003	0.1	16.01	0.011	0.01	0.011
SUS329J2L	0.027	0.366	0.860	0.030	0.003	6.0	25.03	0.033	3.0	0.27

【0022】

【表2】

焼鈍温度(℃)	鋼 種	ガス組成	露点(℃)	Crと化学結合したN量(at%)	孔食発生電位* (3.5%NaCl、25℃)	孔食発生電位* (10%NaCl、60℃)	備 考
1170	SUS304	75% H_2 25% N_2	-45	6	1050mV		
1190	SUS304	"	-45	8	孔食発生せず		
1220	SUS304	"	-45	10	孔食発生せず		
1240	SUS304	"	-45	14	1152mV		
1190	SUS304	"	-37	7	1010mV		
1160	SUS430	"	-45	5	1020mV		
1150	SUS329J2L	"	-45	9	孔食発生せず	510mV	
940	SUS329J2L	"	-45	6	孔食発生せず	415mV	
スパッタリングCrN (基板:SUS304、CrN厚さ:1nm)							
1150	SUS304	75% H_2 25% N_2	-45	0	610mV		
1150	SUS304	"	-55	2	731mV		
1150	SUS304	"	-30	0	428mV 420mV		
1270	SUS304	"	-45	8	—		表面が暗色
930	SUS329J2L	"	-45	3		205mV	
本 発 明 鋼				比 較 鋼			

*電位は、Ag/AgCl-3.33N KCl 電極基準

【0023】

【発明の効果】本発明により提供される窒素含有化合物を有する高耐食ステンレス鋼は、建築建材など屋外で使用する構造物用として特に好適である。また、本発明に従った窒素含有化合物を有するステンレス鋼は、安価で大量生産に適しているの、高耐食ステンレス鋼を安価に提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】露点-45℃の75% H_2 と25% N_2 混合ガス中で1150℃(a)と1190℃(b)で焼鈍した際のSUS304表面組成のX線光電子分光法による解

40 析結果を示すグラフである。

【図2】露点-45℃の75% H_2 と25% N_2 混合ガス中で1190℃、1170℃、1150℃で焼鈍したSUS304および研磨したSUS304表面のCrとNの光電子スペクトルを示すグラフである。

【図3】Crと化学結合したNが存在するSUS304材とCrと化学結合したNが存在しないSUS304材の3.5%NaCl(25℃)中の分極曲線を示すグラフである。

【図4】75% H_2 と25% N_2 混合ガス中でSUS304の冷間圧延板を焼鈍した場合の孔食発生電位と焼鈍

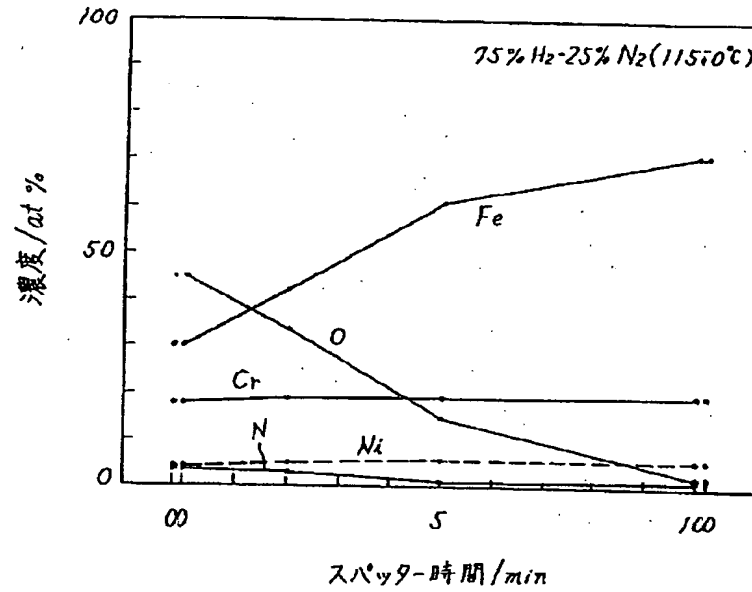
温度との関係を示したグラフである。

5%NaCl中での孔食発生電位との関係を示したグラフである。

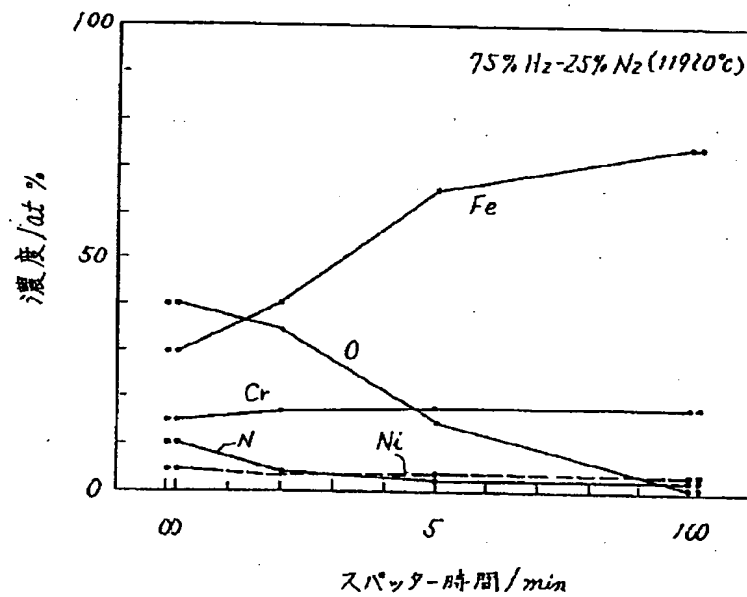
【図5】Crと化学結合したNの原子%と25℃の3.

【図1】

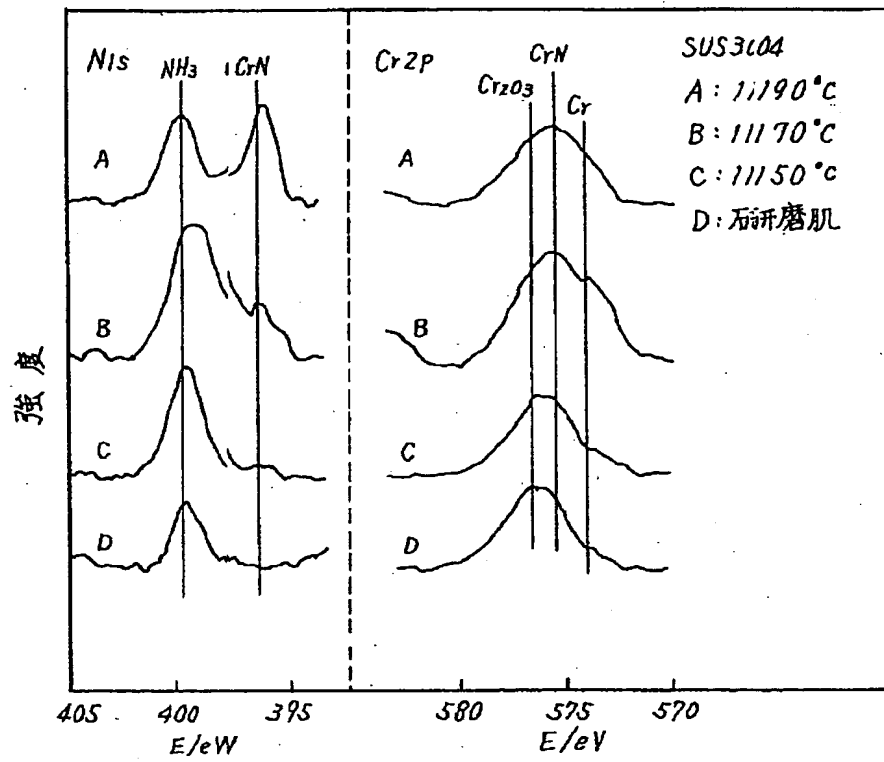
(a)



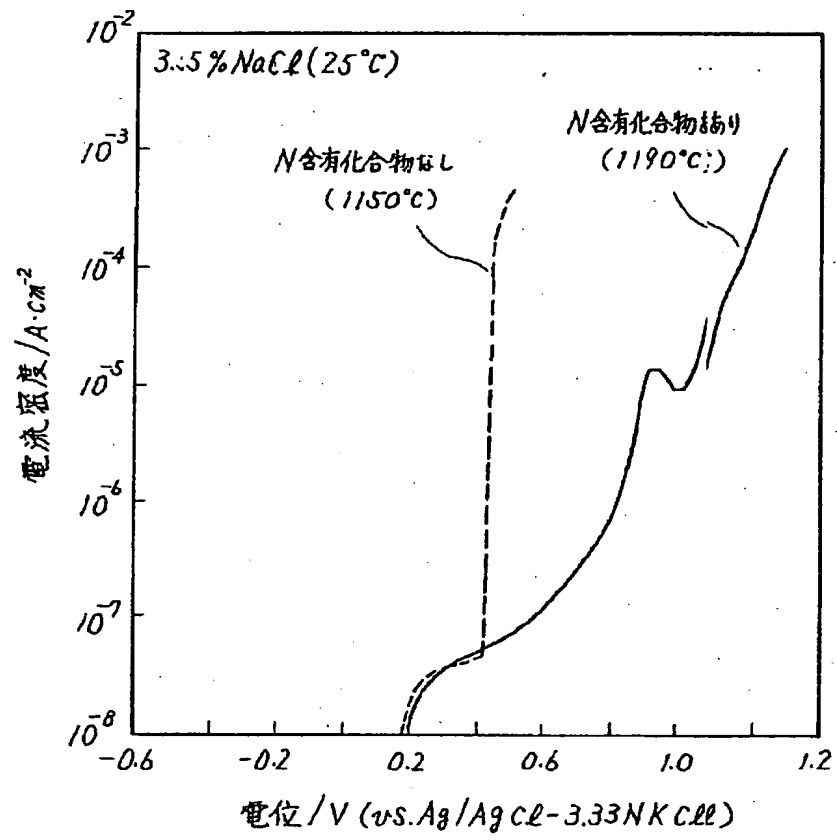
(b)



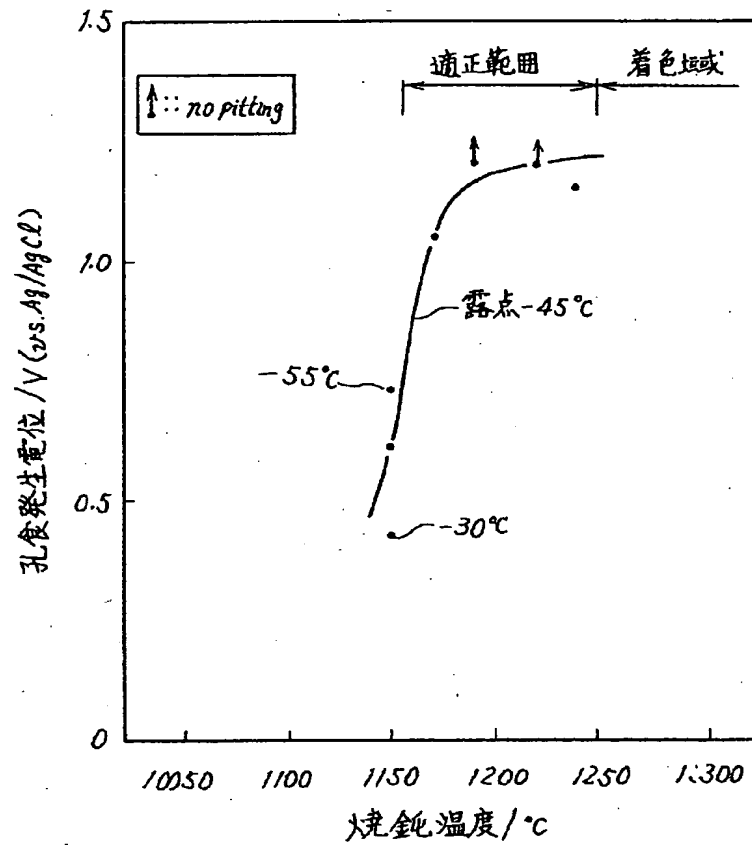
【図2】



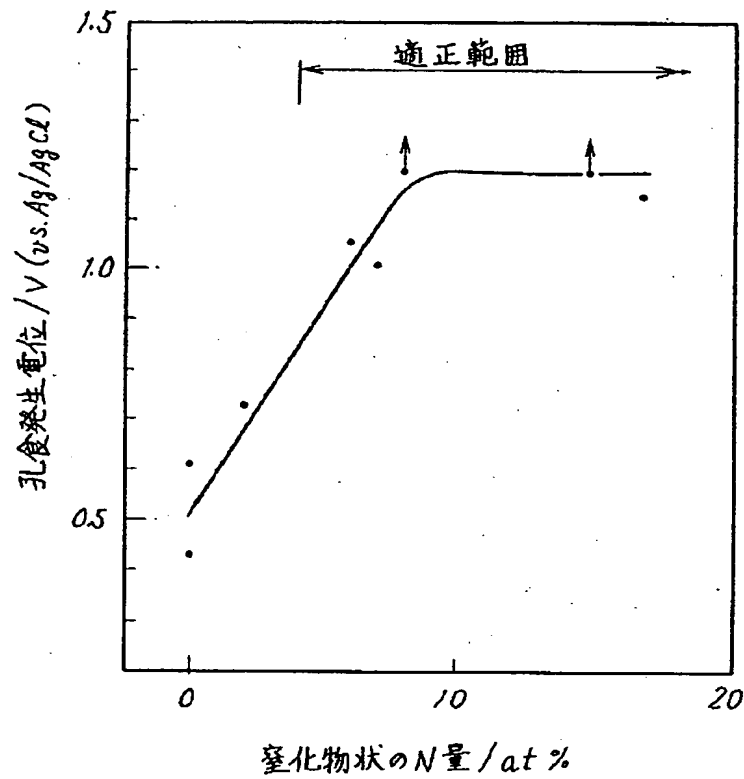
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 末広 利行
 山口県光市大字島田3434番地 新日本製鐵
 株式会社光製鐵所内